

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-188658

(43)Date of publication of application : 23.07.1996

(51)Int.Cl.

C08J 7/00

C08J 7/00

C08J 7/04

(21)Application number : 07-003950

(71)Applicant : SEKISUI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 13.01.1995

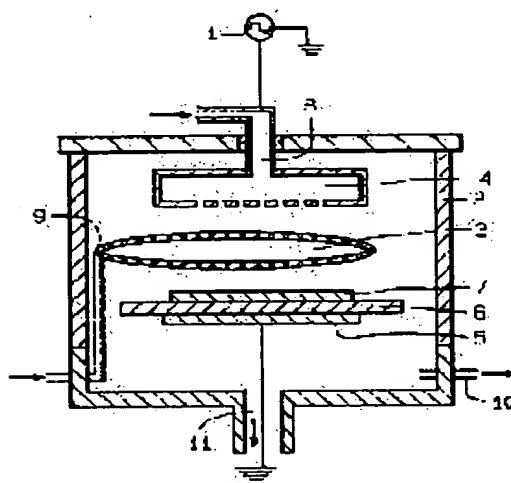
(72)Inventor : NOGUCHI JUNKO  
YUASA MOTOKAZU  
KAWAI SHIGEMASA

## (54) PROCESS FOR TREATING SURFACE OF SUBSTRATE

## (57)Abstract:

PURPOSE: To provide a process for treating the surface of a substrate whereby a long-lasting excellent hydrophilicity is imparted to the surface.

CONSTITUTION: This process comprises the first step wherein a monomer is attached to the surface of a substrate 7 and the second step wherein a layer of a monomer having a polar oxygen and/or nitrogen group is formed on the substrate 7 by placing the substrate 7 between metal electrodes 4 and 5 which are faced toward each other and of which at least one has a solid dielectric 6 installed on the electrode surface facing to the other electrode in an atmosphere of a gas mixture comprising an oxygen-contg. gas and an inert gas or comprising nitrogen, hydrogen, and an inert gas and bringing the surface of the substrate 7 into contact with a discharge plasma generated by applying voltage between the electrodes 4 and 5 under about the atmospheric pressure.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's]

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

CLAIMS

---

## [Claim(s)]

[Claim 1] The 1st process to which a monomer is made to adhere on the surface of a base material, and after arranging this base material between the metal electrodes which made one [ at least ] opposed face equip with a solid dielectric and which face, This base material is placed into the ambient atmosphere of the mixed gas (b) of the gas which consists of the mixed gas (a) or nitrogen, and hydrogen of oxygen content gas and inert gas, and inert gas. Under the pressure near the atmospheric pressure The surface treatment approach of the base material characterized by consisting of the 2nd process which forms the layer which has the polar group which the discharge plasma which impressed the electrical potential difference and this base material front face was made to generate between metal electrodes is contacted, and contains oxygen or/and nitrogen in the above-mentioned monomer.

DETAILED DESCRIPTION

---

## [Detailed Description of the Invention]

## [0001]

[Industrial Application] This invention relates to the surface treatment approach of a base material.

## [0002]

## [Description of the Prior Art]

Conventionally, many approaches of carrying out hydrophilization of the front face of a plastics base material are proposed. For example, by this approach, although the approach of applying the constituent containing a surfactant to a base material front face was mentioned, since a surfactant flowed out and it became impossible to maintain a hydrophilic property when water is contacted, the room of an improvement was in endurance. Moreover, although the approach of carrying out corona discharge treatment under atmospheric pressure, and oxidizing a front face was put in practical use widely, since the oxidation layer thickness by which surface treatment was carried out was very thin, durable hydrophilic ability was not obtained.

[0003] Then, in order to raise the endurance of hydrophilic ability, after activating a base material front face by the glow discharge plasma by the pressure with low 0.01 - 10Torr extent, the approach of carrying out the graft polymerization of the monomer in monomer solutions, such as acrylamide, is proposed by the raft [Macromolecules, 19, and 1804] (1986). Moreover, the example which a polymerization reaction will occur and a polymer will generate if solid-state monomers, such as an acrylic-acid potassium opened on the aluminum plate, are exposed to the glow

discharge plasma is reported by Tatsumi etc. [macromolecule macromolecule collected works and 49,133 (1992)].

[0004] However, by the above-mentioned approach, in order to generate the glow discharge plasma by the low pressure, the container needed the expensive vacuum chamber and needed to install evacuation equipment. Furthermore, in order to process in a vacuum, when it was going to process the substrate of a large area, the vacuum housing had to be enlarged, and since the high power thing was required also for evacuation equipment, there was a trouble that the facility itself will become very expensive. When surface treatment of a plastic plate with high water absorption was moreover performed, vacuum suction took long duration and there was also a trouble that a processing article became cost high.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] It is made in order that this invention may solve the above-mentioned fault, and the object is about the hydrophilic ability to offer the surface treatment approach of a maintainable base material over a long period of time while giving the hydrophilic ability which was excellent by forming a hydrophilic coat under the pressure near the atmospheric pressure on a base material front face.

[0006]

[Means for Solving the Problem] The 1st

process to which the surface treatment approach of the base material of this invention makes a monomer adhere on the surface of a base material, After arranging this base material between the metal electrodes which face, it places into the ambient atmosphere of the mixed gas (b) of the gas which consists of the mixed gas (a) or nitrogen, and hydrogen of oxygen content gas and inert gas, and inert gas. Under the pressure near the atmospheric pressure The discharge plasma which impressed the electrical potential difference and was generated between metal electrodes on this base material front face is contacted, and it consists of the 2nd process which forms the layer which contains oxygen or/and nitrogen in the above-mentioned monomer.

[0007] As the above-mentioned base material, a resin film or plates, such as polyethylene, acrylic resin, a polycarbonate, and polyethylene terephthalate, etc. are mentioned, for example. Pretreatment of a chemical treatment, corona discharge treatment, low voltage glow discharge processing, etc. may be performed to these base materials by the well-known approach if needed.

[0008] A monomer is made to adhere on the surface of a base material at the 1st process of this invention. If it has in intramolecular the part which may generate a radical by plasma exposure as the above-mentioned monomer, the

monomer which especially a limit does not have, for example, contains [ one or more ] unsaturated bonds, such as double association and 3-fold association, peroxidation association, azo association, etc. will be used suitably. What doubles and has a radical generating part and a hydrophilic radical in intramolecular especially is desirable.

[0009] As the above-mentioned hydrophilic radical, a hydroxyl group, a sulfonic-acid (salt) radical, the 1st class, the 2nd class, the 3rd class amino group or an amide group, a quarternary-ammonium-salt radical, a carboxylic-acid (salt) radical, a polyethylene-glycol chain, etc. are mentioned, for example.

[0010] As such a monomer, an acrylic acid (meta), acrylamide (meta), acrylic-acid (meta) sodium, an acrylic-acid potassium, a methyl acrylate (meta), an ethyl acrylate (meta), acrylonitrile (meta), vinyl acetate, styrene, styrene sulfonic-acid sodium, POCHIECHIRENGURIKORUJI (meta) acrylic ester, 2-hydroxyethyl methacrylate, 2-hydroxymethyl methacrylate, etc. are mentioned, and even if these are used independently, two or more sorts may be used together, for example.

[0011] When using the monomer which doubles and has especially an unsaturated bond and a hydrophilic radical in the above-mentioned monomer,

since a thick hydrophilic layer is formed of a polymerization reaction, it is desirable. Moreover, since a polar group is introduced by plasma treatment even when using a monomer without a hydrophilic radical, a hydrophilic layer can be formed in a base material front face.

[0012] The above-mentioned monomer may be used as it is, and may be melted and used for a solvent. Although an organic solvent with the high solubility of a monomer can be used as a solvent, the boiling point is low and organic solvents, such as an easy methanol of desiccation, ethanol, and an acetone, are desirable. It is desirable to use water, when a base material front face receives breakage remarkably with these solvents.

[0013] How to apply a base material to a base material front face with the immersed approach; brush into liquid, when there is especially no limit, for example, it uses a liquid monomer or a monomer solution as an approach of making the above-mentioned monomer adhering to a base material; the approach of spraying by a spray etc. is mentioned. When making a monomer adhere to a base material front face using a monomer solution or a liquid monomer, the solvent adhering to a base material may be dried by the well-known approach if needed. Moreover, when using the powder of a solid-state monomer, you may sprinkle on a base material front face using a screen

etc.

[0014] At the 2nd process of this invention, the base material to which the monomer was made to adhere at the 1st process as gas for processing. It places into the ambient atmosphere of mixed gas (b) with the gas which consists of mixed gas (a) or inert gas and nitrogen, and hydrogen with inert gas and oxygen content gas. Under the pressure near the atmospheric pressure. The discharge plasma which impressed the electrical potential difference between metal electrodes, and this base material front face was made to generate is contacted, and the layer which has a polar group containing oxygen or/and nitrogen is formed. This layer introduces oxygen or/and nitrogen into a monomer, and is formed by carrying out a polymerization on a base material front face.

[0015] At the 2nd process of this invention, mixed gas (b) with the gas which consists of mixed gas (a) or inert gas and nitrogen, and hydrogen with inert gas and oxygen content gas is used as gas for processing.

[0016] As the above-mentioned inert gas, rare gas, nitrogen gas, etc., such as helium, neon, an argon, and a xenon, are mentioned, and even if these are used independently, two or more sorts may be used together, for example. As inert gas, especially gaseous helium has the long life of a metastable state, and convenience is well desirable to excitation

of the gas for processing. As the above-mentioned inert gas, when using things other than helium, it is desirable to mix and use hydrocarbon gas, such as organic substance steams, such as an acetone below 2 volume % and a methanol, and methane, ethane.

[0017] As the above-mentioned oxygen content gas, oxygen, ozone, a steam, a carbon monoxide, a carbon dioxide, a nitrogen monoxide, a nitrogen dioxide, etc. are mentioned, and even if these are used independently, two or more sorts may be used together.

[0018] There is an inclination for hydrophilization to be promoted more in the above-mentioned oxygen content gas, by adding fluorine content gas by 50% or less of volume ratio.

[0019] As the above-mentioned fluorine content gas, fluoride sulfur compounds, such as halogenated hydrocarbon gas; 6 sulfur fluorides ( $\text{SF}_6$ ), such as hydrocarbon fluoride gas; 1 chlorination 3 fluoride [carbon] gas ( $\text{CClF}_3$ ), such as 6 6 fluoride [carbon tetrafluoride ( $\text{CF}_4$ ) and carbon] ( $\text{C}_2\text{F}_6$ ), propylene, etc. fluoride ( $\text{C}_3\text{F}_6$ ), etc. are mentioned, for example. Especially, in these fluorine content gas, since safety does not generate harmful high gas, such as hydrogen fluoride, 6 6 fluoride [carbon tetrafluoride and carbon] and propylene fluoride is desirable.

[0020] As gas which consists of the above-mentioned nitrogen and hydrogen,

it is  $\text{NH}_3$ . The others and  $\text{N}_2$  which are gas etc. Gas or  $\text{NH}_3$  The mixed gas of gas and hydrogen is mentioned. Above  $\text{N}_2$  Gas or  $\text{NH}_3$  When using the mixed gas of gas and hydrogen, although the presentation is suitably determined by the class and the below-mentioned plasma treatment conditions of the base material processed, in order to acquire sufficient hydrophilic property, it is desirable that the value of  $\text{N}/(\text{N}+\text{H})$  is  $1/4$  or more, and the range of it is  $1/1$  more preferably. [ 2-1 ] However, in the gas which consists of nitrogen and hydrogen, N expresses a nitrogen atom and H expresses the number of hydrogen atoms here, respectively.

[0021] In the above-mentioned mixed gas (a) or (b), since it will be hard coming to generate the discharge plasma even if it impresses an electrical potential difference if the concentration of oxygen content gas or the gas which consists of nitrogen and hydrogen becomes high, below 10 volume % is desirable and it is 0.1 - 5 volume % more preferably.

[0022] The pressure near the atmospheric pressure of the above-mentioned mixed gas is a pressure of 100 - 800Torr, pressure regulation is easy and 700 - 780Torr to which the equipment used for discharge plasma treatment becomes simple is actually desirable. Moreover, in case the discharge plasma is contacted on a base material front face and it is activated, it may be cooled even if heated

and the base material may be maintained at the room temperature.

[0023] The time amount which the above-mentioned discharge plasma treatment takes is suitably determined by the magnitude of applied voltage, and the class of the gas used and monomer.

[0024] When a monomer causes a polymerization reaction on a base material or a monomer carries out a graft reaction with a base material by the above-mentioned discharge plasma treatment, a surface treatment layer is formed. This surface treatment layer has thick thickness compared with a corona treatment layer, and when a base material and a monomer react, it is firmly stuck with a base material. Furthermore, when the polar group containing oxygen or/and nitrogen is generated by discharge plasma treatment, a hydrophilic layer is formed and the hydrophilic ability excellent in endurance is obtained.

[0025] When an unreacted monomer remains in a base material front face by the above-mentioned discharge plasma treatment or a low-molecular-weight homopolymer etc. generates, it can remove by washing by water, an organic solvent, etc. if needed.

[0026] The surface treatment approach of this invention is explained to a detail, referring to a drawing. Drawing 1 shows the equipment used for the 1st process, and this equipment consists of the power

supply section 1, a processing container 2, an up electrode 4, and a lower electrode 5. When the electrical potential difference of the frequency of a kHz base can be impressed and it processes a heat-resistant low base material, the low frequency of 5-30kHz of a power supply section 1 is desirable.

[0027] Although generating of the above-mentioned discharge plasma is generated by impressing an electrical potential difference to an electrode, since it shows the behavior which shifts to arc discharge when it will require time amount for processing too much if field strength becomes weak, and it becomes strong, its 1 - 40 kV/cm extent is desirable. The surface treatment section (discharge plasma generating section) 3 by the above-mentioned discharge plasma is the space between the electrodes 4 and 5 which counter.

[0028] Although the thing made from heat-resisting glass is used, the above-mentioned processing containers 2 may be metal, such as stainless steel, aluminum, copper, and aluminum, as long as the insulation with an electrode is maintained. In this processing container 2, the up electrode 4 and the lower electrode 5 of a parallel plate mold of the couple which faces are arranged. As electrode structure, you may be telescopic [ other than a parallel plate mold / the cylinder pair Kohei stencil, the ball opposite plate mold, the hyperboloid pair

Kohei stencil, or the coaxial-circles telescopic ], and may consist of two or more thin lines and plates. Stainless steel, brass, aluminum, copper, etc. are mentioned as construction material of the up electrode 4 and the lower electrode 5.

[0029] The solid dielectric 6 is arranged at the side which faces the up electrode 4 of the above-mentioned lower electrode 5 so that the whole electrode may be covered. If there is a part which is not covered with a solid dielectric 6 at some electrodes, since arc discharge will be generated by there, it is not desirable. Moreover, as shown in drawing 1, the above-mentioned solid dielectric 6 does not necessarily need to be arranged at the lower electrode 5, may be arranged at the up electrode 4, and it may be arranged at both the up electrode 4 and the lower electrode 5.

[0030] as the above-mentioned solid dielectric 6 -- plastics:  $\text{SiO}_2$ , such as polytetrafluoroethylene (PTFE) and polyethylene terephthalate (PET), and aluminum oxide  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ , and  $\text{TiO}_2$  etc. -- metallic-oxide simple substances and these compounds may be mentioned, and the configuration may be any of the shape of the shape of a sheet, and a film.

[0031] Since the thickness of the above-mentioned solid dielectric 6 will take high tension to generate the discharge plasma if dielectric breakdown will happen at the time of electrical-potential-difference impression



if it becomes thin, and it becomes easy to generate arc discharge and it becomes thick, its 0.05-4mm is desirable.

[0032] Since the homogeneity of the discharge plasma will be spoiled if intact gas will increase and it will become inefficient, if it becomes short, and it becomes long although the thickness of a solid dielectric 6, the thickness of a base material 7, the magnitude of applied voltage, a quantity of gas flow, etc. are determined suitably, the distance between the up electrode 4 and the lower electrode 5 has 1-30 desirable mm.

[0033] Although only the one side (drawing top face) is processed by plasma discharge since it is arranged on the solid dielectric 6 in drawing 1, the above-mentioned base material 7 should just contact the discharge plasma in the condition of having floated on the surface treatment section 3 between the up electrode 4 and the lower electrode 5, when it needs plasma electrodischarge treatment for both sides of a base material 7.

[0034] At the time of the above-mentioned discharge plasma treatment, the up electrode 4 of porous structure to inert gas is supplied for oxygen content gas or the gas which consists of nitrogen and hydrogen to the surface treatment section 3 from the gas installation tubing 9 through the gas installation tubing 8, respectively. In addition, when the up electrode 4 is

porous structure, since oxygen content gas or the gas which consists of nitrogen and hydrogen can be supplied to homogeneity and the uniform discharge plasma can be contacted, it is desirable, but it does not necessarily need to be porous structure to supply, stir mixed gas in the surface treatment section 3, or to spray mixed gas on a base material 7 at high speed etc., if the possible approach of homogeneity installation is adopted.

[0035] As for the above-mentioned mixed gas, the flow rate is controlled by the massflow controller (not shown), and superfluous gas is discharged from an exhaust port 10. In addition, in case fluorine content gas and inert gas are introduced in the processing container 2, it is desirable to discharge the air which remains in this container 2 from an exhaust port 11.

[0036]

[Example] Hereafter, this invention is explained based on an example.

(Example 1)

After impressing and carrying out corona discharge treatment of the electrical potential difference of 30kV for 15 seconds with the corona discharge processor (the Kasuga Electric Works, Ltd. make, format "HFSS-103") of marketing of the polyethylene film ("II-F", 91 contact angles) base material of <1st process> 100mm\*\*x50-micrometer thickness, 10% of the weight of the acrylamide water solution was sprayed

on this, and it was made to leave and dry at a room temperature. [ by the \*\*\*\* package company ]

In the equipment (metal-electrode 80mmphi) shown in <2nd process> drawing 1 , the distance of the up electrode 4 and the lower electrode 5 which face was set as 5mm, and on 1mm in thickness, and the lower electrode 5 equipped with the polytetrafluoroethylene of 120mm\*\*, the base material 7 processed at the 1st process has been arranged, and it exhausted with the oil sealed rotary pump to 1Torr. Subsequently, the gas installation tubing 8 to helium gas was introduced in the container 2 from the gas installation tubing 9 by flow rate 990sccm by flow rate 10sccm, respectively, and oxygen gas was made into the atmospheric pressure of 762Torr. Then, the electrical potential difference of 15kHz and 3.9kV was impressed to the electrode, it was left for 20 seconds, and the hydrophilic layer was formed in the base material front face. In addition, luminescence of the discharge plasma was observed with electrical-potential-difference impression. The obtained plasma treatment article was washed with water.

[0037] (Example 2)

The methyl methacrylate was applied on the same corona-discharge-treatment polyethylene film base material as the <1st process> example 1.

In the equipment (metal-electrode 80mmphi) shown in <2nd process> drawing 1 , the distance of the up electrode 4 and the lower electrode 5 which face was set as 5mm, and on 1mm in thickness, and the lower electrode 5 equipped with the polytetrafluoroethylene of 120mm\*\*, the base material 7 processed at the 1st process has been arranged, and it exhausted with the oil sealed rotary pump to 1Torr. Subsequently, the gas installation tubing 8 to helium gas was introduced in the container 2 from the gas installation tubing 9 by flow rate 990sccm by flow rate 10sccm, respectively, and oxygen gas was made into the atmospheric pressure of 762Torr. Then, the electrical potential difference of 15kHz and 3.9kV was impressed to the electrode, it was left for 20 seconds, and the hydrophilic layer was formed in the base material front face. In addition, luminescence of the discharge plasma was observed with electrical-potential-difference impression. The obtained plasma treatment article was washed with water.

[0038] (Example 3)

The polyethylene terephthalate film ("lumiler T50", 70 contact angles) base material of <1st process> 100mm\*\*x50-micrometer thickness was dried at ejection and a room temperature, after being immersed in the acrylamide water solution 25% of the weight. [ by

Toray Industries, Inc. ]

In the equipment (metal-electrode 80mmphi) shown in <2nd process> drawing 1 , the distance of the up electrode 4 and the lower electrode 5 which face was set as 5mm, and on 2mm in thickness, and the lower electrode 5 equipped with \*\*\*\*\* of 120mm\*\*, the base material 7 processed at the 1st process has been arranged, and it exhausted with the oil sealed rotary pump to 1Torr. Subsequently, oxygen gas of flow rate 7sccm and CF<sub>4</sub> of flow rate 3sccm From the gas installation tubing 8, helium gas was introduced in the container 2 from the gas installation tubing 9 by flow rate 990sccm, respectively, and gas was made into the atmospheric pressure of 762Torr. Then, the electrical potential difference of 15kHz and 4.5kV was impressed to the electrode, it was left for 20 seconds, and the hydrophilic layer was formed in the base material front face. In addition, luminescence of the discharge plasma was observed with electrical-potential-difference impression. The obtained plasma treatment article was washed with water.

[0039] (Example 4)

It sprinkled so that a screen might be used for the fine particles of acrylamide and a plate front face might be covered on the polycarbonate plate ("Lexan" by Asahi Glass Co., Ltd., 67 contact angles) of <1st process> 100mm\*\*x3mm

thickness.

In the equipment (metal-electrode 80mmphi) shown in <2nd process> drawing 1 , the distance of the up electrode 4 and the lower electrode 5 which face is set as 7mm, and it is TiO<sub>2</sub> of 2mm in thickness, and 120mmphi. On the lower electrode 5 equipped with a sintered compact, the base material 7 processed at the 1st process has been arranged, and it exhausted with the oil sealed rotary pump to 1Torr. Subsequently, the gas installation tubing 8 to helium gas was introduced in the container 2 from the gas installation tubing 9 by flow rate 990sccm by flow rate 10sccm, respectively, and nitrogen gas was made into the atmospheric pressure of 762Torr. Then, the electrical potential difference of 15kHz and 3.3kV was impressed to the electrode, it was left for 20 seconds, and the hydrophilic layer was formed in the base material front face. In addition, luminescence of the discharge plasma was observed with electrical-potential-difference impression. The obtained plasma treatment article was washed with water.

[0040] (Example 1 of a comparison) The electrical potential difference of 30kV was impressed to the polyethylene film ("II-F" by the \*\*\*\* package company, 91 contact angles) with the same corona discharge processor as an example 1, and corona discharge treatment was performed for 15 seconds.

[0041] The contact angle was measured per [ which was obtained in the base material, the example, and the example of a comparison which were used in the above-mentioned example and the example of a comparison ] processing article, and the measurement result was shown in a table 1. 2mm waterdrop was dropped at measurement of a contact angle at intervals of 1cm, "the contact angle measuring device (trade name: CA-D)" by the consonance interface science company was used for it, and the static contact angle was measured. In addition, measurement of a static contact angle was measured after neglect for seven days, respectively just behind formation of a hydrophilic layer, and in 60-degree-C oven.

[0042]

[A table 1]

		基 材	モノマー	混合ガス (体積%)	process of the surface treatment 接触角 (度)	
					approach of this invention.	
					直後	7日後
実 施 例	1	ポリエチレン	アクリル アミド	O <sub>2</sub> /He (1/99)	[Description of Notations] 35 40 1 Power Source	
	2	ポリエチレン	メタクリル酸 メチル	O <sub>2</sub> /He (1/99)	2 Heat-Resisting-Glass Container	
	3	ポリエチレン テレフタレート	アクリル アミド	[O <sub>2</sub> + CF <sub>4</sub> ] /He (0.7+0.3/99)	3 Surface Treatment Section 4 Upper Electrode	
	4	ポリカーボネート	メタクリル アミド	N <sub>2</sub> /He (1/99)	5 Lower Electrode 36 40 6 Solid Dielectric	
比較例 1		ポリエチレン	コ ロ ナ 処 理		7 Base Material	

configuration of the surface-preparation approach of the base material of this invention is as above-mentioned, and since hydrophilic ability is given by forming the hydrophilic layer which was excellent on the plastics base material front face with simple equipment, the hydrophilic property can maintain it over a long period of time, and it is used suitable for formation of antifog layers, such as pretreatment on the printing disposition of a plastic-molding object, formation of the support layer for adhesive improvement, glasses, and a mirror, etc.

## DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the schematic diagram showing the equipment used at the 2nd

process of the surface treatment approach of this invention.

[Description of Notations]

- 1 Power Source
- 2 Heat-Resisting Glass Container
- 3 Surface Treatment Section
- 4 Upper Electrode
- 5 Lower Electrode
- 6 Solid Dielectric
- 7 Base Material
- 8 Nine Gas installation tubing
- 10 Exhaust Port
- 11 Exhaust Port

[0043]

[Effect of the Invention] The

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-188658

(43) 公開日 平成8年(1996)7月23日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J	7/00	A		
		3 0 6		
	7/04	T		

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平7-3950

(22) 出願日 平成7年(1995)1月13日

(71) 出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(72) 発明者 野口 順子

大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内

(72) 発明者 湯浅 基和

大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内

(72) 発明者 河合 重征

大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内

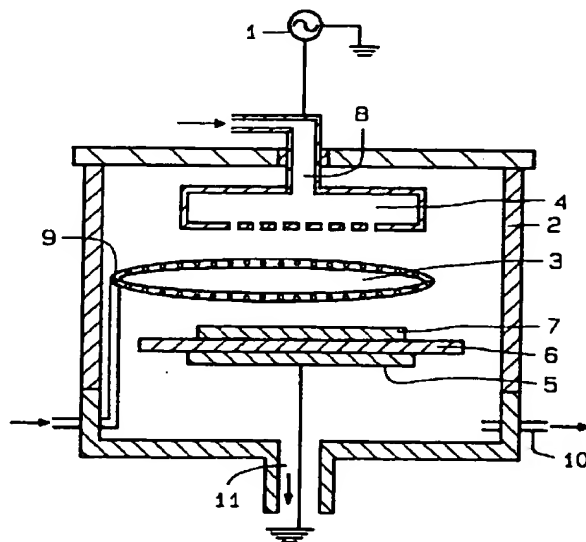
(54) 【発明の名称】 基材の表面処理方法

(57) 【要約】

【目的】 基材表面上に優れた親水性を付与すると共に、その親水性を長期間にわたって維持可能な基材の表面処理方法を提供する。

【構成】 基材7の表面にモノマーを付着させる第1の工程と、該基材を少なくとも一方の対向面に固体誘電体6を装着した相対する金属電極4、5間に配置し、該基材7を酸素含有ガス及び不活性ガスの混合ガス(a)又は窒素と水素からなるガス及び不活性ガスの混合ガス

(b)の雰囲気中に置き、大気圧近傍の圧力下で、該基材7表面に金属電極4、5間に電圧を印加して発生させた放電プラズマを接触させ、上記モノマーに酸素又は/及び窒素を含む極性基を有する層を形成する第2の工程からなる



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基材の表面にモノマーを付着させる第 1 の工程と、該基材を少なくとも一方の対向面に固体誘電体を装着させた相対する金属電極間に配置した後、該基材を酸素含有ガス及び不活性ガスの混合ガス (a) 又は窒素と水素からなるガス及び不活性ガスの混合ガス (b) の雰囲気中に置き、大気圧近傍の圧力下で、該基材表面に金属電極間に電圧を印加して発生させた放電プラズマを接触させ、上記モノマーに酸素又は／及び窒素を含む極性基を有する層を形成する第 2 の工程からなることを特徴とする基材の表面処理方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は基材の表面処理方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、プラスチック基材の表面を親水化する方法は数多く提案されている。例えば、界面活性剤を含有する組成物を基材表面に塗布する方法が挙げられるが、この方法では、水と接触すると界面活性剤が流出し親水性が維持できなくなるため耐久性に改善の余地があった。また、大気圧下でコロナ放電処理し表面を酸化する方法は広く実用化されているが、表面処理された酸化層の厚さは極めて薄いため、耐久性のある親水性能は得られなかった。

【0003】 そこで、親水性能の耐久性を向上させるために、0.01~10 Torr 程度の低い圧力でグロー放電プラズマにより基材表面を活性化した後、アクリルアミド等のモノマー溶液中でモノマーをグラフト重合させる方法が、筏氏によって提案されている [Macromolecules, 19, 1804 (1986)]。また、アルミニウム板上に広げたアクリル酸カリウム等の固体モノマーをグロー放電プラズマにさらすと重合反応が起こってポリマーが生成する例が、辰巳氏等によって報告されている [高分子高分子論文集, 49, 133 (1992)]。

【0004】 しかしながら、上記の方法では、低い圧力でグロー放電プラズマを発生させるために、容器は高価な真空チャンバーを必要とし、また真空排気装置を設置する必要があった。さらに、真空中で処理するため、大面積の基板を処理しようとする真空容器を大きくしなければならず、かつ、真空排気装置も大出力のものが必要であるため、設備自体が非常に高価なものになるという問題点があった。その上、吸水率の高いプラスチック基板の表面処理を行う場合は、真空引きに長時間を要し、処理品がコスト高になるという問題点もあった。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記欠点を解決するためになされたものであり、その目的は、基材表面上に親水性被膜を大気圧近傍の圧力下で形成することにより優れた親水性能を付与すると共に、その親水性

能を長期間にわたって維持可能な基材の表面処理方法を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明の基材の表面処理方法は、基材の表面にモノマーを付着させる第 1 の工程と、該基材を相対する金属電極間に配置した後、酸素含有ガス及び不活性ガスの混合ガス (a) 又は窒素と水素からなるガス及び不活性ガスの混合ガス (b) の雰囲気中に置き、大気圧近傍の圧力下で、該基材表面に金属電極間に電圧を印加して発生した放電プラズマを接触させ、上記モノマーに酸素又は／及び窒素を含む層を形成する第 2 の工程からなる。

【0007】 上記基材としては、例えば、ポリエチレン、アクリル樹脂、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート等の樹脂フィルム又はプレートなどが挙げられる。これらの基材には、必要に応じて公知の方法で、化学処理、コロナ放電処理、低圧グロー放電処理等の前処理が施されていてもよい。

【0008】 本発明の第 1 の工程では、基材の表面にモノマーを付着させる。上記モノマーとしては、プラズマ照射によりラジカルを発生しうる部分を分子内に有するものであれば特に制限はなく、例えば、2 重結合や 3 重結合等の不飽和結合、過酸化結合、アゾ結合等を 1 つ以上含有するモノマーが好適に使用される。特に、ラジカル発生部分と親水性基を分子内に合わせもつものが好ましい。

【0009】 上記親水性基としては、例えば、水酸基、スルホン酸 (塩) 基、1 級、2 級、3 級アミノ基又はアミド基、4 級アンモニウム塩基、カルボン酸 (塩) 基、ポリエチレングリコール鎖等が挙げられる。

【0010】 このようなモノマーとしては、例えば、(メタ) アクリル酸、(メタ) アクリルアミド、(メタ) アクリル酸ナトリウム、アクリル酸カリウム、(メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリロニトリル、酢酸ビニル、スチレン、スチレンスルホン酸ナトリウム、ポチエチレングリコールジ (メタ) アクリル酸エステル、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシメチルメタクリレート等が挙げられ、これらは単独で使用されても二種以上が併用されてもよい。

【0011】 上記のモノマーの中で、特に不飽和結合と親水性基を合わせもつモノマーを用いる場合は、重合反応により厚い親水層が形成されるため好ましい。また、親水性基をもたないモノマーを使用する場合でも、プラズマ処理により極性基が導入されるため、基材表面に親水層を形成することができる。

【0012】 上記モノマーは、そのまま用いてもよいし、溶剤に溶かして用いてもよい。溶剤としては、モノマーの溶解性が高い有機溶剤を用いることができるが、沸点が低く、乾燥の容易なメタノール、エタノール、ア

セトン等の有機溶剤が好ましい。これらの溶剤によって基材表面が著しく損傷を受ける場合は、水を用いるのが好ましい。

【0013】上記モノマーを基材に付着させる方法としては、特に制限はなく、例えば、液体モノマー又はモノマー溶液を用いる場合は、液中に基材を浸漬する方法；刷毛等で基材表面に塗布する方法；スプレー等で吹きつける方法などが挙げられる。モノマー溶液や液体モノマーを用いて基材表面にモノマーを付着させる場合は、必要に応じて、基材に付着した溶剤を公知の方法で乾燥させてもよい。また、固体モノマーの粉末を用いる場合は、篩等を用いて基材表面に散布してもよい。

【0014】本発明の第2の工程では、第1の工程でモノマーを付着させた基材を、処理用ガスとして、不活性ガス及び酸素含有ガスとの混合ガス(a)又は不活性ガス及び窒素と水素からなるガスとの混合ガス(b)の雰囲気中に置き、大気圧近傍の圧力で、該基材表面に金属電極間に電圧を印加して発生させた放電プラズマを接触させ、酸素又は/及び窒素を含む極性基を有する層を形成する。この層は、モノマーに酸素又は/及び窒素を導入し、基材表面で重合させることにより形成される。

【0015】本発明の第2の工程では、処理用ガスとして、不活性ガス及び酸素含有ガスとの混合ガス(a)又は、不活性ガス及び窒素と水素からなるガスとの混合ガス(b)が用いられる。

【0016】上記不活性ガスとしては、例えば、ヘリウム、ネオン、アルゴン、キセノン等の希ガスや窒素ガス等が挙げられ、これらは単独で使用されても二種以上が併用されてもよい。特に、不活性ガスとして、ヘリウムガスは準安定状態の寿命が長く、処理用ガスの励起に都合がよく好ましい。上記不活性ガスとしては、ヘリウム以外のものを用いる場合は、2体積%以下のアセトンやメタノール等の有機物蒸気や、メタン、エタン等の炭化水素ガスを混合して使用するのが好ましい。

【0017】上記酸素含有ガスとしては、酸素、オゾン、水蒸気、一酸化炭素、二酸化炭素、一酸化窒素、二酸化窒素等が挙げられ、これらは単独で使用されても二種以上が併用されてもよい。

【0018】上記酸素含有ガスには、50%以下の体積比でフッ素含有ガスを添加することにより、親水化がより促進される傾向がある。

【0019】上記フッ素含有ガスとしては、例えば、四フッ化炭素(CF<sub>4</sub>)、六フッ化炭素(C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>)、六フッ化プロピレン(C<sub>3</sub>F<sub>8</sub>)等のフッ化炭化水素ガス；一塩素化三フッ化炭素ガス(CClF<sub>3</sub>)等のハロゲン化炭化水素ガス；六フッ化硫黄(SF<sub>6</sub>)等のフッ化硫黄化合物などが挙げられる。特に、これらのフッ素含有ガスの中で、四フッ化炭素、六フッ化炭素や六フッ化プロピレンは、安全性が高くフッ化水素等の有害なガスを生成しないので好ましい。

【0020】上記窒素と水素からなるガスとしては、N<sub>2</sub>ガス等の他、N<sub>2</sub>ガス又はNH<sub>3</sub>ガスと水素との混合ガスが挙げられる。上記N<sub>2</sub>ガス又はNH<sub>3</sub>ガスと水素との混合ガスを使用する場合は、その組成は処理される基材の種類や後述のプラズマ処理条件によって適宜決定されるが、十分な親水性を得るためには、N/(N+H)の値が1/4以上であることが好ましく、より好ましくは1/2~1の範囲である。但し、ここで、窒素と水素からなるガスにおいて、Nは窒素原子、Hは水素原子の数をそれぞれ表す。

【0021】上記混合ガス(a)又は(b)において、酸素含有ガス又は、窒素と水素からなるガスの濃度は、高くなると電圧を印加しても放電プラズマが発生し難くなるので、10体積%以下が好ましく、より好ましくは0.1~5体積%である。

【0022】上記混合ガスの大気圧近傍の圧力とは、100~800 Torrの圧力であり、実際には圧力調整が容易で、かつ放電プラズマ処理に使用される装置が簡便になる、700~780 Torrが好ましい。また、基材表面に放電プラズマを接触させて活性化するには、基材は加熱されていても冷却されていてもよく、室温に保たれていてもよい。

【0023】上記放電プラズマ処理に要する時間は、印加電圧の大きさや使用されるガス及びモノマーの種類によって適宜決定される。

【0024】上記放電プラズマ処理により、モノマーが基材上で重合反応を起こしたり、あるいはモノマーが基材とグラフト反応することによって表面処理層を形成する。この表面処理層はコロナ処理層に比べて厚さが厚く、基材とモノマーが反応する場合には、基材と強固に密着する。さらに、放電プラズマ処理により、酸素又は/及び窒素を含む極性基が生成されることにより親水層が形成され、耐久性に優れた親水性能が得られる。

【0025】上記放電プラズマ処理で、基材表面に未反応のモノマーが残ったり、低分子量ホモポリマー等が生成する場合には、必要に応じて、水や有機溶剤等で洗浄することにより除去可能である。

【0026】本発明の表面処理方法を、図面を参照しながら詳細に説明する。図1は、第1工程に使用される装置を示し、この装置は、電源部1、処理容器2、上部電極4及び下部電極5から構成されている。電源部1は、kHz台の周波数の電圧を印加可能であり、耐熱性の低い基材を処理する場合には、5~30 kHzの低い周波数が好ましい。

【0027】上記放電プラズマの発生は、電圧を電極に印加することによって発生させるが、電界強度は、弱くなると処理に時間がかかり過ぎ、強くなるとアーク放電に移行する挙動を示すので、1~40 kV/cm程度が好ましい。上記放電プラズマによる表面処理部(放電プラズマ発生部)3は、対向する電極4、5の間の空間で

ある。

【0028】上記処理容器2は、耐熱ガラス製のものが使用されるが、電極との絶縁が保たれていれば、ステンレス、アルミニウム、銅、アルミニウム等の金属製であってもよい。この処理容器2内には、相対する一対の平行平板型の上部電極4と下部電極5とが配設されている。電極構造としては、平行平板型以外の、円筒対向平板型、球対向平板型、双曲面对向平板型又は同軸円筒型であってもよく、複数の細線と平板からなるものであってもよい。上部電極4及び下部電極5の材質としては、

ステンレス、真鍮、アルミニウム、銅等が挙げられる。【0029】上記下部電極5の上部電極4に相対する側には、その電極全体を覆うように固体誘電体6が配置されている。電極の一部でも固体誘電体6で覆われていない部分があると、そこからアーク放電が起こるので好ましくない。また、上記固体誘電体6は、図1に示すように必ずしも、下部電極5に配置される必要はなく、上部電極4に配置されていてもよく、上部電極4と下部電極5の両方に配置されていてもよい。

【0030】上記固体誘電体6としては、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリエチレンテレフタレート(PET)等のプラスチック類;  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 等の金属酸化物単体やこれらの化合物が挙げられ、その形状は、シート状、フィルム状のいずれであってもよい。

【0031】上記固体誘電体6の厚みは、薄くなると電圧印加時に絶縁破壊が起こってアーク放電が発生し易くなり、厚くなると放電プラズマを発生させるのに高電圧を要するので、0.05~4mmが好ましい。

【0032】上部電極4と下部電極5の間の距離は、固体誘電体6の厚み、基材7の厚み、印加電圧の大きさ、ガス流量等によって適宜決定されるが、短くなると未使用のガスが多くなって非能率的となり、長くなると放電プラズマの均一性が損なわれるので、1~30mmが好ましい。

【0033】上記基材7は、図1では固体誘電体6上に配置されているので、その片面(図では上面)のみがプラズマ放電によって処理されるが、基材7の両面にプラズマ放電処理を必要とする場合は、上部電極4と下部電極5の間の表面処理部3に浮かせた状態で放電プラズマを接触させればよい。

【0034】上記放電プラズマ処理時には、酸素含有ガス又は、窒素と水素からなるガスはガス導入管8を経て多孔構造の上部電極4から、不活性ガスはガス導入管9から、それぞれ表面処理部3に供給される。なお、上部電極4が多孔構造の場合は、酸素含有ガス又は、窒素と水素からなるガスを均一に供給することができ、均一な放電プラズマを接触させることができるので好ましいが、表面処理部3に混合ガスを攪拌しながら供給したり、混合ガスを高速で基材7に吹きつける等、均一導入

の可能な方法が採用されれば、必ずしも多孔構造である必要はない。

【0035】上記混合ガスは、マスフローコントローラ(図示しない)によって、流量が制御されており、過剰のガスは排出口10から排出される。なお、処理容器2内にフッ素含有ガス及び不活性ガスを導入する際には、該容器2内に残存する空気を排気口11から排出するのが好ましい。

【0036】

10 【実施例】以下、本発明を実施例に基いて説明する。

(実施例1)

<第1の工程>100mm□×50μm厚のポリエチレンフィルム(積菱包装社製「II-F」、接触角91度)基材を市販のコロナ放電処理装置(春日電機社製、形式「HFSS-103」)で30kVの電圧を印加して15秒間コロナ放電処理した後、この上に10重量%のアクリルアミド水溶液を噴霧し、室温で放置して乾燥させた。

<第2の工程>図1に示した装置(金属電極80mmφ)において、相対する上部電極4と下部電極5との距離を5mmに設定し、厚さ1mm、120mm□のポリテトラフルオロエチレンを装着した下部電極5上に、第1の工程で処理された基材7を配置し、1Torrまで油回転ポンプで排気した。次いで、酸素ガスを流量10sccmでガス導入管8から、Heガスを流量990sccmでガス導入管9から容器2内にそれぞれ導入し、762Torrの大気圧とした。その後、15kHz、3.9kVの電圧を電極に印加し20秒間放置し、基材表面に親水層を形成した。なお、電圧印加に伴って放電プラズマの発光が観察された。得られたプラズマ処理品を水で洗浄した。

【0037】(実施例2)

<第1の工程>実施例1と同様なコロナ放電処理ポリエチレンフィルム基材上にメタクリル酸メチルを塗布した。

<第2の工程>図1に示した装置(金属電極80mmφ)において、相対する上部電極4と下部電極5との距離を5mmに設定し、厚さ1mm、120mm□のポリテトラフルオロエチレンを装着した下部電極5上に、第1の工程で処理された基材7を配置し、1Torrまで油回転ポンプで排気した。次いで、酸素ガスを流量10sccmでガス導入管8から、Heガスを流量990sccmでガス導入管9から容器2内にそれぞれ導入し、762Torrの大気圧とした。その後、15kHz、3.9kVの電圧を電極に印加し20秒間放置し、基材表面に親水層を形成した。なお、電圧印加に伴って放電プラズマの発光が観察された。得られたプラズマ処理品を水で洗浄した。

【0038】(実施例3)

<第1の工程>100mm□×50μm厚のポリエチレンテレフタレートフィルム(東レ社製「ルミラーT5



0」、接触角70度)基材を、25重量%アクリルアミド水溶液に浸漬した後取り出し、室温で乾燥した。

<第2の工程>図1に示した装置(金属電極80mmφ)において、相対する上部電極4と下部電極5との距離を5mmに設定し、厚さ2mm、120mm□の石英ガラスを装着した下部電極5上に、第1の工程で処理された基材7を配置し、1Torrまで油回転ポンプで排気した。次いで、流量7sccmの酸素ガスと流量3sccmのCF<sub>4</sub>ガスをガス導入管8から、Heガスを流量990sccmでガス導入管9から容器2内にそれぞれ導入して、762Torrの大気圧とした。その後、15kHz、4.5kVの電圧を電極に印加し20秒間放置し、基材表面に親水層を形成した。なお、電圧印加に伴って放電プラズマの発光が観察された。得られたプラズマ処理品を水で洗浄した。

#### 【0039】(実施例4)

<第1の工程>100mm□×3mm厚のポリカーボネート板(旭硝子社製「レキサン」、接触角67度)上に、アクリルアミドの粉体を篩を用いて板表面を覆うように散布した。

<第2の工程>図1に示した装置(金属電極80mmφ)において、相対する上部電極4と下部電極5との距離を7mmに設定し、厚さ2mm、120mmφのTiO<sub>2</sub>焼結体を装着した下部電極5上に、第1の工程で処\*

\*理された基材7を配置し、1Torrまで油回転ポンプで排気した。次いで、窒素ガスを流量10sccmでガス導入管8から、Heガスを流量990sccmでガス導入管9から容器2内にそれぞれ導入し、762Torrの大気圧とした。その後、15kHz、3.3kVの電圧を電極に印加し20秒間放置し、基材表面に親水層を形成した。なお、電圧印加に伴って放電プラズマの発光が観察された。得られたプラズマ処理品を水で洗浄した。

10 【0040】(比較例1)実施例1と同様なコロナ放電処理装置でポリエチレンフィルム(積菱包装社製「II-FJ」、接触角91度)に30kVの電圧を印加して15秒間コロナ放電処理を行った。

【0041】上記実施例及び比較例で使用された基材及び実施例及び比較例で得られた処理品につき接触角を測定し、その測定結果を表1に示した。接触角の測定には、2mmの水滴を1cm間隔で滴下し、協和界面科学社製「接触角測定装置(商品名:CA-D)」を使用し、静的接触角を測定した。尚、静的接触角の測定は、親水層の形成直後及び60℃オープン中で7日間放置後にそれぞれ測定した。

#### 【0042】

#### 【表1】

		基 材	モノマー	混合ガス (体積%)	接触角(度)	
					直後	7日後
実 施 例	1	ポリエチレン	アクリル アミド	O <sub>2</sub> /He (1/99)	35	40
	2	ポリエチレン	メタクリル酸 メチル	O <sub>2</sub> /He (1/99)	38	42
	3	ポリエチレン テレフタレート	アクリル アミド	[O <sub>2</sub> +CF <sub>4</sub> ] /He (0.7+0.3/99)	37	43
	4	ポリカーボネート	メタクリル アミド	N <sub>2</sub> /He (1/99)	36	40
比較例 1		ポリエチレン	コ ロ ナ 処 理		45	88

#### 【0043】

【発明の効果】本発明の基材の表面処理方法の構成は、上述の通りであり、簡便な装置によりプラスチック基材表面上に優れた親水層を形成することにより親水性能を付与するので、その親水性が長期間にわたって維持することができ、プラスチック成形体の印刷性向上の前処理や接着性向上のためのアンカー層の形成、眼鏡、鏡等の防曇層の形成などに好適に用いられる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の表面処理方法の第2の工程で使用される装置を示す概要図である。

#### 【符号の説明】

- 1 電源
- 2 耐熱性ガラス容器
- 3 表面処理部
- 4 上部電極
- 5 下部電極
- 6 固体誘電体
- 7 基材
- 8、9 ガス導入管
- 10 排出口
- 11 排気口

(6)

特開平8-188658

【図1】

